

Polyoxymethylen-Homo- und Copolymeren, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Polymeren sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Formmasse für Spritzguss, Blasformen und Extrusion zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art.

Polyoxymethylen (nachstehend auch als „POM“ bezeichnet) ist ein Hochleistungspolymer mit guten mechanischen Eigenschaften. Allerdings lässt seine Zähigkeit zu wünschen übrig, weshalb man POM in manchen Anwendungen Schlagzäh-Modifikatoren zusetzt. Beispiele dafür sind elastomere Polyurethane.

Es hat bereits Versuche gegeben, die Schlagzähigkeit von POM durch den gezielten Einbau von Cokomponenten zu beeinflussen. Beispiele dafür finden sich in den JP-A-2001-114,980 und US-A-4,808,689.

Ferner beschreibt Macromol. Synth., 4, (1972), 1-6 Copolymeren aus Polyoxymethylen-Blöcken und Polypropylenadipat-Blöcken, die über Urethangruppen verknüpft worden sind.

Aus J. Appl. Polym. Sci., 31 (1986) 123-133 sind weitere Polyacetal-Polyurethan-Blockcopolymere bekannt.

In den bisherigen POM Herstellverfahren werden geeignete Monomere, wie 1,3,5-Trioxan und 1,3-Dioxolan kationisch polymerisiert. Dieses Verfahren lässt die Herstellung von (Co)polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten und dementsprechend kleinen Schmelzviskositäten nicht zu. Mit herkömmlichen Verfahren lassen sich typischerweise POM-Homo- und Copolymeren herstellen, deren Schmelzindex (MVR Wert 190/2°C, 2,16 kg, ISO 1133) von 1 cm³/10 min nicht unterschreitet.

Die Erzeugung von hochmolekularen Polymeren durch Einsatz von Kettenverknüpfern ist grundsätzlich bekannt.

Aus der WO-A-98/47,940 ist die Kettenverknüpfung von Polyamiden, Polyesterern oder Polyesteramid-Blockcopolymeren bekannt, wobei als Kettenverknüpfer ein ausgewähltes N,N'-Carbonyl-Bislactamat eingesetzt wird. Ähnliche Verfahren beschreiben die WO-A-01/40,178 und die WO-A-01/66,633. Gemäß dieser letzteren Schrift können Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Polyetherpolyole einer Kettenverknüpfung unterzogen werden. Als Beispiel für Polyetherpolyole werden neben Polyethylenglykol oder Polytetramethylenglykol auch Polyoxymethylen genannt.

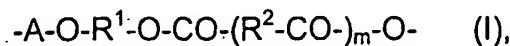
Schließlich ist aus der DE-A-2,837,526 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Diphenolcarbonat-Endgruppen bekannt. Dabei werden unter anderem Polyetherdiole mit mittlerem Molekulargewicht gemeinsam mit Kohlensäurebisarylestern und Diphenolen umgesetzt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik werden mit der vorliegenden Erfindung neue POM-Homo- und Copolymeren bereitgestellt.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass sich ausgewählte und mit speziellen Endgruppen hydroxyl-terminierte Polyoxymethylen-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Kettenverknüpfern zu Homo- oder Copolymeren mit hohen Molekulargewichten umsetzen lassen.

Ferner wurden Verfahren gefunden, mit dem die Kettenverknüpfung von POM-Homopolymeren und POM-Copolymeren mit hohen Werten für den Schmelzindex ermöglicht wird, und die zu POM-Homopolymeren und POM-Copolymeren mit hohen Molekulargewichten und entsprechend niedrigen Schmelzindizes führen.

Die Erfindung betrifft Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere enthaltend die Struktureinheit der Formel I



worin A ein von einem Polyoxy-methylen-Homopolymeren oder -Copolymeren abgeleiteter Rest ist,

R¹ ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein Cycloalkylenrest,

R² eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet, und m 0 oder 1 ist.

Unter einem Alkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen. Alkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Reste und/oder Heteroatome aufweisen, die in die Alkylenhauptkette eingebaut sind oder inerte Reste enthalten, die Substituenten der Hauptkette sind.

Beispiele für in die Alkylenhauptkette eingebaute inerte Reste sind Arylenreste, wie ortho-, meta- oder vorzugsweise para-Phenylrest, Cycloalkylenreste, wie Cyclohexylen, oder Heteroatome, wie mit einwertigen organischen Resten N-substituierter Stickstoff, mit einwertigen organischen Resten substituiertes Silizium, Schwefel oder insbesondere Sauerstoff. Unter dem Begriff „in die Alkylenhauptketten eingebaute inerte Reste“ ist zu verstehen, dass die inerten Reste in die Hauptkette mit Ausnahme von deren Enden eingebaut sind.

Beispiele für Substituenten der Alkylenhauptkette sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste oder inerte Gruppen oder Atome, die mit der Alkylenhauptkette kovalent verbunden sind. Dazu zählen Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Im Rahmen dieser Erfindung weisen Alkylenreste Molekulargewichte von bis zu 1.000 g/mol auf, vorzugsweise Molekulargewichte von 14 bis 500 g/mol.

Alkylenreste R¹ müssen mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen, während Alkylenreste R² auch ein Kohlenstoffatom aufweisen können.

Unter einem Cycloalkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylenreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylenreste sind bevorzugt Phenylen oder Naphthylenreste und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylenrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein zweiwertiger araliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyliden. Aralkylenreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Alkyrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger verzweigter oder geradkettiger aliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise ein bis fünfzig, vorzugsweise ein bis dreißig und besonders bevorzugt ein bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Alkyreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, die einwertige Substituenten sind oder in die Hauptkette eingebaut sind. Beispiele dafür sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylenreste aufgeführt. Bevorzugte Beispiele für Substituenten

sind Halogenatome, wie Chlor, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Cycloalkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger cycloaliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise fünf bis acht Kohlenstoffatome aufweist. Cycloalkylreste weisen bevorzugt fünf bis sechs Ringkohlenstoffatome auf und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Arylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger aromatischer Kohlenwasserstoffrest zu verstehen, der üblicherweise sechs bis vierzehn Kohlenstoffatome aufweist. Arylreste sind bevorzugt Phenyl oder Naphthyl und können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Unter einem Aralkylrest ist im Rahmen dieser Beschreibung ein einwertiger araliphatischer Rest zu verstehen, der üblicherweise sieben bis zehn Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt wird Benzyl. Aralkylreste können weitere unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen inerte Gruppen aufweisen, beispielsweise Halogenatome, wie Chlor, Alkylgruppen, wie Methyl oder Ethyl, Alkoxygruppen, wie Methoxy oder Ethoxy, Arylgruppen, wie Phenyl, oder Aralkylgruppen, wie Benzyl.

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymeren weisen Reste A abgeleitet von Polyoxyethoxylen-homo- oder -copolymerisaten auf, die mittels spezieller Kettenverknüpfer miteinander verknüpft sind.

Bei den Resten A handelt es sich um zur Kettenverknüpfung vorgesehenen Polyoxyethoxylen-Homopolymere oder -Copolymere, nach dem Entfernen der

Endgruppen. An den beiden Enden eines Rests A finden sich jeweils Kohlenstoffatome, die Endgruppen tragen oder über Kettenverknüpfer mit mindestens einem weiteren Rest A verknüpft sind.

Der Anteil der Reste A abgeleitet von Polyoxyethylen-homo- oder -copolymerisaten im erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymeren beträgt üblicherweise mehr als 90 Gew. %, vorzugsweise mehr als 95 Gew. %, bezogen auf das erfindungsgemäße POM-Homo- oder -Copolymere.

Die übrigen Struktureinheiten des erfindungsgemäßen POM-Homo- oder Copolymeren leiten sich von den eingesetzten Kettenverknüpfern sowie den Endgruppen der zur Kettenverknüpfung eingesetzten POM-Homo- oder Copolymeren $-O-R^1-OH$ ab, und weisen gegebenenfalls weitere Struktureinheiten auf, beispielsweise von $-O-R^1-OH$ sich unterscheidende Endgruppen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Formiat oder Acetat.

Bei den Polyoxyethylen-Resten A („POM-Reste“) handelt es sich im Allgemeinen um unverzweigte lineare Blöcke, die in der Regel mindestens 50 mol %, vorzugsweise mindestens 80 mol %, bezogen auf den Rest A, insbesondere mindestens 90 mol %, Oxymethyleneinheiten ($-CH_2-O-$) enthalten.

Die Molekulargewichte der POM-Reste A in den erfindungsgemäßen Copolymeren können innerhalb weiter Bereiche schwanken. Typischerweise weisen diese Reste wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)_x$ auf, wobei sich x im Bereich von 100 bis 10.000, vorzugsweise von 300 bis 3.000, bewegt.

Der Begriff Polyoxyethylen-Reste umfasst dabei sowohl Reste, die von Homopolymeren des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren, wie des Trioxans oder Tetroxans, abgeleitet sind, als auch Reste, die von copolymeren Komponenten abgeleitet sind.

POM-Copolymerreste sind solche Polymerkomponenten, die sich von Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere von Trioxan, und von cyclischen

Ethern, Aldehyden, wie Glyoxylsäureester, cyclischen Acetalen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder linearen Oligo- oder Polyacetalen ableiten.

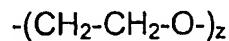
Die Herstellung derartiger POM-Homo- oder Copolymerreste ist dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymerreste mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH₂-O- in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymerreste leiten sich im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan ab, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, 1,3,6-Trioxocan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale, wie Polydioxolan oder Polydioxepan, als Cokomponenten genannt.

Bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Reste mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel -(CH₂-O)_x, vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten abgeleitet von einem der vorgenannten Comonomeren vorkommen.

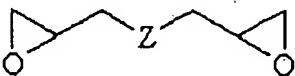
Besonders bevorzugt werden POM-Copolymere A, in welchen Polyoxymethylen-Blöcke mit 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel -(CH₂-O)_x, vorzugsweise abgeleitet von Trioxan, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel



aufweisen, worin z eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

Als POM-Reste A ebenfalls geeignet sind wiederkehrende Struktureinheiten, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen

cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -O-R³-O- (R³ = C₂- bis C₈-Alkylen oder C₂- bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethyleniglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1, sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen, wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Die POM Homo- oder Copolymeren A sind im wesentlichen linear und weisen zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu 60 bis 100 %, Endgruppen der Formel -O-R¹-OH auf, wobei R¹ die weiter oben definierte Bedeutung besitzt. Gewünschtenfalls können geringe Mengen von Verzweigern eingesetzt werden. Üblicherweise beträgt die Menge an Verzweigern nicht mehr als 1 Gew. %, bezogen auf die zur Herstellung der POM-Reste A verwendeten Gesamtmonomermenge, vorzugsweise nicht mehr als 0,3 Gew. %.

R¹ leitet sich von einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol HO-R¹-OH ab.

R¹ ist vorzugsweise ein Rest der Formel -C_nH_{2n-2}-, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind -(CH₂)₄-, -(CH₂-CH(CH₃))-, -(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂- und ganz besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-, worin x eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

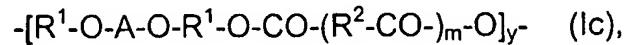
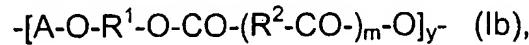
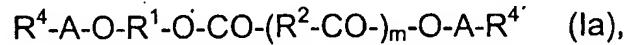
Die Erzeugung der Endgruppen -O-R¹-OH kann bei der Herstellung der POM-Ausgangsverbindungen durch Zusatz von Diolen HO-R¹-OH zu dem/den Polyacetal-

bildenden Monomeren erfolgen, wobei die Endgruppen -O-R¹-OH durch Kettenübertragung entstehen. Anstelle davon kann ein POM-Copolymer enthaltend -O-R¹-O- Einheiten durch Lösungshydrolyse, z.B. in Methanol / Wasser mit Triethylamin, oder durch Schmelzhydrolyse, z.B. durch thermischen Abbau im Extruder, abgebaut werden, so dass Endgruppen -O-R¹-OH entstehen.

Erfindungsgemäß werden die POM-Homo- oder Copolymer-Ausgangsprodukte der Struktur R⁴-O-A-R¹-OH, wobei A die oben definierte Bedeutung besitzt und R⁴ eine Endgruppe darstellt, vorzugsweise -O-R¹-OH ist, über ausgewählte Kettenverknüpfer verknüpft, welche das Strukturelement -O-CO-(R²-CO-)_m-O- ausbilden.

Bei R⁴ kann es sich um beliebige Endgruppen von POM-Homo- oder Copolymeren handeln. Beispiele dafür sind Gruppen der Formeln -OH, -O-R⁵, -O-CO-R⁶ oder insbesondere Gruppen der Formel -O-R¹-OH, worin R¹ die weiter oben definierte Bedeutung besitzt, R⁵ ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist und R⁶ Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist.

Durch die Kettenverknüpfung werden zwei oder mehr Reste A miteinander verknüpft und weisen dann die Struktur der Formel Ia oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel Ib oder wiederkehrende Struktureinheiten der Formel Ic auf



worin A, R¹, R², R⁴ und m die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, R⁴ eine der für R⁴ gegebenen Definitionen annimmt und y eine ganze Zahl von mindestens 2 ist.

Bei den Kettenverknüpfern handelt es sich um Derivate der Kohlensäure, wie Ester der Kohlensäure oder aktivierte Harnstoffderivate, oder um Ester oder Halbester

von Dicarbonsäuren, oder um Dianhydride von Tetracarbonsäuren. Bei der Auswahl der Kettenverknüpfer ist darauf zu achten, dass diese im umzusetzenden Gemisch bei Verarbeitungs- bzw. Reaktionsbedingungen zumindest teilweise löslich sind, so dass sie für eine Kettenverknüpfung zur Verfügung stehen. Unter „ausreichend löslich“ wird im Rahmen dieser Beschreibung eine Löslichkeit von mindestens 1 mmol/kg verstanden.

Bevorzugt werden Diester von aromatischen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren oder insbesondere Diester der Kohlensäure, ganz besonders bevorzugt Diarylester.

Ein bevorzugtes Beispiel für einen Diarylester der Kohlensäure ist Diphenylcarbonat.

Ebenfalls bevorzugt werden Diester der Oxalsäure, insbesondere der Diphenyl- oder der Dimethylester.

Bevorzugte Beispiele für Diester von aromatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Isophthalsäure oder der Terephthalsäure.

Bevorzugte Beispiele für Diester von aliphatischen Dicarbonsäuren sind Diphenylester oder Dimethylester der Adipinsäure oder der Sebazinsäure.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein Dianhydrid von Tetracarbonsäuren ist Oxy-bis-phthalsäureanhydrid.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein aktiviertes Harnstoffderivat ist N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.

Bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin R^1 - CH_2-CH_2- ist.

Ebenfalls bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin $m=0$ ist.

Ebenfalls bevorzugt werden POM-Homo- oder -Copolymere, worin $m=1$ ist und R^2 ein Phenylrest oder ein Rest der Formel $-C_rH_{2r}-$ oder eine chemische Bindung ist, worin r eine ganze Zahl von eins bis zehn ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren beruht auf der Erkenntnis, dass POM-Homo- oder -Copolymere mit ausgewählten Endgruppen in Gegenwart ausgewählter Kettenverknüpfer und unter Einsatz ausgewählter Katalysatoren zu POM-Homo- oder -Copolymeren mit erhöhtem Molekulargewicht umgesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Kettenverknüpfung von POM-Homo- oder -Copolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit mindestens einem Kettenverknüpfer der Formel III



worin A, R^1 , R^2 , R^4 und m die oben definierten Bedeutungen besitzen und R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder worin im Falle von $m=1$ R^7 und/oder R^8 zusammen mit einer weiteren Carbonsäuregruppe des Restes R^2 eine Anhydridgruppe oder eine Imidgruppe bilden.

Üblicherweise wird die Kettenverknüpfung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, welche die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Endgruppen $-O-R^1-OH$ des POM-Homo- oder Copolymeren der Formel II und dem Kettenverknüpfer der Formel III fördern. Dabei handelt es sich um Lewis-Säuren oder um Lewis Basen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen typischerweise Verbindungen in Frage, die Umesterungsreaktionen oder die Ausbildung von Estergruppen katalysieren.

Diese Katalysatoren werden erfindungsgemäß in Mengen von 0,1 ppm bis 10.000 ppm, insbesondere von 1 ppm bis 1.000 ppm, bezogen auf das umzusetzende Gemisch, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Lewis-Säure Katalysatoren sind LiX , Sb_2O_3 , GeO_2 , BX_3 , MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GeX_4 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , PX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[\text{R}_4\text{N}]^+ \text{A}^q$, $[\text{R}_4\text{P}]^+ \text{A}^q$, wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl, F und/oder eine Gruppe -O-R oder -R sein kann, wobei R Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat, sowie Sulfoniumsalze oder Titanylverbindungen.

Beispiele für geeignete Lewis-Base Katalysatoren sind Metallsalze von Carbonsäuren, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalilsalze, insbesondere die Lithiumsalze, wie Lithiumversatat; oder Komplexe von Metallen mit Acetylaceton, vorzugsweise die Alkali- und Erdalkalikomplexe, insbesondere Lithiumacetylacetonat; oder Alkoxylate oder Phenolate von Metallsalzen, vorzugsweise von Alkali- oder Erdalkalimetallen; oder tertiäre Amine, insbesondere Trialkylamine oder cyclische tertiäre Amine, wie Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Dimethylaminopyridin (DMAP), Guanidin oder Morphinol; oder organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-bis-(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dibutylat, Dibutylzinn-dimethylat, Dibutylzinn-dioctanoat oder Zinn-(II)-ethylhexanoat.

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird Lithiumacetylacetonat, Natriumphenolat, Natriummethoxylat, Lithiummethoxylat, Lithiumchlorid oder Natriumacetylacetonat verwendet.

Die Herstellung der POM-Homo- oder -copolymeren der Formel II kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

Dazu wird ein -CH₂-O- Einheiten bildendes Monomer oder ein Gemisch verschiedener Monomerer mit üblichen Katalysatoren gegebenenfalls zusammen mit einem Lösungsmittel und/oder mit Reglern bei einer Temperatur zwischen -78 °C und 300°C entweder drucklos oder bei Drucken bis zu 500 bar, beispielsweise bei Drucken zwischen 2 und 500 bar, (co)polymerisiert. Außerdem ist die anionische Polymerisation von Formaldehyd möglich, wobei die Einführung von O-R¹-OH Endgruppen durch Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgen kann.

Beispiele für -CH₂-O- Einheiten bildende Monomere sind bereits weiter oben aufgeführt.

Bei der Massepolymerisation liegt die Polymerisationsmischung in fluider Form vor oder verfestigt sich im Falle der drucklosen Polymerisation im Verlaufe der Polymerisation. Anstelle davon kann auch in inerten Lösungsmitteln gearbeitet werden. Beispiele dafür sind aliphatische, cycloaliphatische, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether oder cyclische Ether, wie THF oder 1,4-Dioxan.

Das Molekulargewicht der Polymeren der Formel II kann gegebenenfalls durch Einsatz der bei der POM-Herstellung an sich bekannte Regler eingestellt werden.

Beispiele für Regler sind zweiwertige Alkohole der Formel HO-R¹-OH, worin R¹ die weiter oben definierte Bedeutung besitzt, sowie geringe Mengen an Wasser. Diese Alkohole bzw. das Wasser können als Kettenüberträger fungieren. Die Regler werden üblicherweise in Mengen von bis zu 50.000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 3.000 ppm, eingesetzt.

Als Katalysatoren bzw. Initiatoren kommen die üblicherweise bei der Herstellung von POM-Homopolymeren oder -Copolymeren eingesetzten kationischen Starter in Frage. Beispiele dafür sind Protonensäuren, wie fluorierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäureanhydrid, oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorpentafluorid und Bortrifluorid, sowie deren

Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, wie z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylenhexafluorophosphat.

Die Katalysatoren bzw. Initiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise von 0,03 bis 100 ppm, bezogen auf das Monomer(gemisch) eingesetzt.

Erfindungsgemäß sind Druck und Temperatur in der Polymerisationszone so zu wählen, dass Monomere und Polymerisat in homogener bzw. fein-disperser Verteilung vorliegen, vorzugsweise vollständig ineinander gelöst oder zumindest so feinverteilt, dass eine Dispersion vorliegt, bei der ein Einbau der Monomeren noch möglich ist. Dieses ist bei den oben angegebenen Werten für den Reaktionsdruck bzw. die Reaktionstemperatur der Fall.

Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei Temperaturen von 70 bis 200 °C entweder drucklos oder bei Drucken von 5 bis 50 bar.

Die Polymerisationsdauer kann in weiten Bereichen schwanken und bewegt sich typischerweise im Bereich von 0,1 bis 20 Minuten. Vorzugsweise beträgt die Polymerisationsdauer 0,4 bis 5 Minuten.

Die Polymerisation kann in den für die Herstellung von POM-Homo- oder -copolymeren bekannten Reaktoren erfolgen. Typischerweise setzt man Kneter, Extruder oder mit statischen Mischer ausgelegte Rohrreaktoren ein, die temperierbar und druckfest ausgelegt sind.

Nach der Polymerisation wird die Polymerisationsmischung auf an sich übliche Weise weiterbehandelt. An die Polymerisation schließt sich üblicherweise eine Desaktivierung, Entgasung und Konfektionierung der Mischung an.

Die Desaktivierung erfolgt durch Zugabe von Desaktivatoren zur Reaktionsmischung. Beispiele dafür sind Ammoniak, Amine, Alkohole, basisch reagierende Salze oder auch Wasser.

Zur Einführung der Endgruppen -O-R¹-OH lassen sich POM-Copolymere enthaltend -O-R¹-O- Gruppen einsetzen, bei denen diese Endgruppen durch Hydrolyse erzeugt werden. Dieses erfolgt typischerweise im Rahmen der oben beschriebenen Desaktivierung in alkalischer Umgebung oder durch gezielten thermischen Abbau endständiger -(CH₂-O)- Einheiten bis zum Auftreten einer -R¹-O- Einheit.

Die Endgruppen -O-R¹-OH können aber bereits bei der Herstellung der POM-Homopolymeren oder -Copolymeren der Formel II erzeugt werden, indem Diole HO-R¹-OH zu dem/den Polyacetal-bildenden Monomeren in geringen Mengen zugesetzt werden, so dass die Endgruppen -O-R¹-OH durch Kettenübertragung entstehen und sich im Innern der Kette aus den Polyacetal-bildenden Monomeren abgeleitete wiederkehrende Struktureinheiten ausbilden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II und III kann in beliebigen Reaktoren erfolgen, beispielsweise in Rührkesseln, statischen Mischern oder insbesondere in Extrudern oder in Knetern.

Dazu werden die Verbindungen der Formeln II und III vorzugsweise zusammen mit dem jeweiligen Katalysator einzeln oder als Mischung dem Reaktor zugeführt und im Gasstrom und/oder im Vakuum miteinander umgesetzt.

Durch die Behandlung im Gasstrom und/oder im Vakuum wird die Reaktion beschleunigt und die Reaktionszeiten verkürzen sich entsprechend.

Als Gase lassen sich alle Gase einsetzen, die das Reaktionsgemisch nicht oder nicht nennenswert abbauen. Beispiele dafür sind Luft oder vorzugsweise Inertgase, wie Stickstoff oder Edelgase.

Bevorzugte Katalysatoren für die Kettenverknüpfungsreaktion sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithium-acetylacetonat oder Natriumactetylacetonat, und/oder Alkalalisalze von Alkoxyaten oder Phenolaten, insbesondere Natriumphenolat, Natriummethoxylat oder Lithiummethoxylat,

und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid.

Die Reaktionstemperaturen betragen typischerweise mehr als 60°C vorzugsweise 100 bis 240°C, insbesondere 150 bis 220°C.

Die Reaktionsdauer beträgt typischerweise 0,5 bis 60 Minuten.

Die Mengenauswahl der Verbindungen der Formeln II und III kann in weiten Bereichen schwanken. Typischerweise wird pro Mol Kettenverknüpfer der Formel III eine solche Menge an POM-Homopolymer oder -Copolymer der Formel II eingesetzt, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ sich im Bereich von einem Viertel bis vier Mol bewegt.

Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Kettenverknüpfer zu den zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ von 1 : 1 bis zu 1 : 2.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Reaktion durch Vermischen der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen und durch thermische Behandlung des Gemisches im Gasstrom und/oder im Vakuum für solch eine Zeitspanne, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt bzw. sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls des Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt. Dieses wird nachfolgend im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne thermisch behandelt, bis der gewünschte Molekulargewichtsaufbau erreicht wurde. Dabei werden solche Temperaturen gewählt, dass das Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.

Durch diese Festphasenreaktion ist es möglich, Formteile aus Polyoxymethylen mit

sehr hohem Molekulargewicht herzustellen, die auf den üblichen formgebenden Werkzeugen, wie Extrudern, nicht oder nur unter Schwierigkeiten zu verarbeiten sind.

Natürlich ist es auch möglich, granuliertes POM durch diese Festphasenreaktion zu behandeln.

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren enthaltend die Struktureinheiten der Formel I zeichnen sich gegenüber den Ausgangsprodukten der Formel II durch ein erhöhtes Molekulargewicht aus, was sich in einer Verringerung des Schmelzindex bemerkbar macht, während sich die Schmelzpunkte der Produkte im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien nicht oder nicht wesentlich ändern. Typischerweise erzielt man mit der erfindungsgemäßen Kettenverknüpfung mindestens eine Halbierung des Schmelzindexes der jeweils eingesetzten Ausgangsmaterialien.

Typische Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) der erfindungsgemäß kettenverknüpften POM-Homo- oder -Copolymeren bewegen sich im Bereich unterhalb von 50 cm³/10min, vorzugsweise unterhalb von 10 cm³/10min, und ganz besonders unterhalb von 2 cm³/10min.

Die eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymere der Formel II haben im allgemeinen Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) von mehr als 2 cm³/10min, vorzugsweise von 5 bis 200 cm³/10min, insbesondere von 24 bis 70 cm³/10min. Die Schmelzpunkte der eingesetzten POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II liegen typischerweise im Bereich von 100 bis 175 °C (gemessen mit DSC mit Aufheizrate von 10K/min).

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren lassen sich für Formteile jeglicher Art, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Schläuchen, Rohren, Stäben oder Profilen, einsetzen.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen POM-Homo- und –copolymeren kann

durch Blasformen, Spritzguss oder Extrusion erfolgen oder die Molekulargewichtserhöhung erfolgt an bereits ausgeformten Körpern.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der POM-Homo- oder -Copolymeren für die oben genannten Zwecke.

Da die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -Copolymeren ein gegenüber herkömmlichen POM-Homo- oder -Copolymeren erhöhtes Molekulargewicht aufweisen, ist der Einsatz von Schlagzähmodifikatoren, wie von elastomeren Polyurethanen, nicht unbedingt erforderlich. In Abhängigkeit von der ins Auge gefassten Anwendung können derartige Komponenten im Einzelfall allerdings zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -copolymeren können weitere an sich bekannte Zusatzstoffe, die bereits bei der oder im Anschluss an die Herstellung der POM-Homo oder -copolymeren zugesetzt werden können.

Beispiele für Zusatzstoffe sind Verarbeitungshilfen, wie Antioxidantien, Säurefänger, Formaldehydfänger, UV-Stabilisatoren, Wärme-Stabilisatoren, Haftvermittler, Gleitmittel, Nukleierungsmittel oder Entformungsmittel, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien oder Antistatika; oder Zusätze, die der Formmasse eine gewünschte Eigenschaft verleihen, wie Farbstoffe und/oder Pigmente und/oder Schlagzähmodifiziermittel und/oder elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Zusätze; sowie Mischungen dieser Zusätze, ohne jedoch den Umfang auf die genannten Beispiele zu beschränken.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen POM-Homo- oder -copolymeren kann durch Vermischen der feinteiligen, beispielsweise pulverförmigen oder granulierten Komponenten und anschließende thermoplastische Verarbeitung erfolgen oder durch Mischen der Komponenten in dafür geeigneten beheizbaren Mischaggregaten. Geeignete Mischaggregate und -verfahren sind beispielsweise beschrieben in: Saechting, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, 27. Auflage 1998, auf den Seiten 202 bis 217, worauf Bezug genommen wird.

Die vorteilhaften Verarbeitungstemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 180 bis 230°C, insbesondere zwischen 190 bis 210°C.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen. Mengenangaben erfolgen dabei, sofern nichts anderes angegeben ist, immer in Gewichtsteilen.

Charakterisierung der eingesetzten POM Pulver

Endgruppenanalyse der für die nachfolgenden Versuche eingesetzten POM Pulver in [mmol/kg] gemessen mit ^1H NMR Spektroskopie in Deuterohexafluor-isopropanol:

Bezeichnung	Bemerkungen	Methoxy -OCH ₃	Formiat -OOCH	Hemiacetal -OCH ₂ OH	Glykol -OCH ₂ CH ₂ OH
POM-OH I	nach Hydrolyse	16	0	0	33
POM-OH II	nach Hydrolyse	8,5	0	0,8	53

Charakterisierung der eingesetzten Kettenverknüpfer und Katalysatoren

Physikalische Daten und Abkürzungen der verwendeten Kettenverknüpfer und Katalysatoren:

Kettenverknüpfer	Abkürzung	CAS Nr.	Molmasse	Schmelzpunkt
N,N`-Carbonyl-bis-caprolactamat	CBC	194494-73-6	252,31 g/mol	108 - 118 °C
Diphenylcarbonat	DiPhCO	102-09-0	214,22 g/mol	79 - 80 °C
Magnesiumstearat	Mg-stearat	557-04-0	591,3 g/mol	200 °C
Lithiumacetylacetonat	Li(acac)	18115-70-3	106,05 g/mol	250 °C
Natriumacetylacetonat Hydrat	Na(acac)	86891-03-4	140,12 g/mol	230 °C
Natriumphenolat Trihydrat	NaOPh	156150-40-2	170,14 g/mol	61 - 64 °C
Natriummethoxid	NaOMe	124-41-4	54,02	-
Lithiumchlorid	LiCl	7447-41-8	42,39	610 °C

Beispiele K0 bis K19 (Knetversuche)

Knetversuche mit Brabender-Kneter zur Kettenverlängerung von POM:

Die Ausgangsstoffe (POM-Pulver, Stabilisatoren, Kettenverknüpfer und Katalysator: insgesamt 50 g) wurden in einem Plastik-Beutel vorgemischt.

Die Gehäusetemperatur der Knetkammer eines Brabender PlastiCorders wurde auf 200 °C eingestellt und ein Einfülltrichter (Zubehörteil des Brabender-Kneters) auf die Knetkammer aufgesetzt. Sobald die Gehäusetemperatur 190 °C erreicht hatte, wurde bei laufendem Kneter (40 UpM) die Pulvermischung (insgesamt 50 g) in den Trichter gefüllt und anschließend durch einen eingesetzten Verdränger (keilförmiger Stempel) mit 5 kg Auflagegewicht in die Knetkammer gedrückt. Die Mischung begann aufzuschmelzen und sobald der Aufschmelzvorgang abgeschlossen war (kurzfristiger Drehmomentabfall), wurde der Einfülltrichter entfernt und statt dessen der Deckel mit Spülgaszuleitung und Abgasrohr aufgesetzt. Nun begann die Aufzeichnung des Drehmoments, die nach insgesamt 60 Minuten (ab Einfüllen der

Pulvermischung) abgebrochen wurde. Die Reaktionsmischung wurde nach Öffnen der Knetkammer für die weitere Untersuchung und Charakterisierung entnommen.

In den nachstehenden Tabellen 1a und 1b werden die verwendeten Rezepturen sowie die Ergebnisse der Charakterisierung nach 1 Stunde Kneten aufgelistet.

Tabelle 1a: Rezepturen der Knetversuche

Versuchs-Nr.	Ketten-verknüpfer	Menge KV [%] / (mmol/kg)	Katalysator	Menge Kat. [%] / (mmol/kg)
K 0 *	Kein	-	kein	-
K 1 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Mg-stearat	0,06 (1,01)
K 2 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 3 *	CBC	1,25 (49,5)	Mg-stearat	0,06 (1,01)
K 4 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 5 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 6 *	CBC	0,75 (29,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 7 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 8 *	CBC	1,25 (49,5)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 9 *	DiPhCO	1,07 (49,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 10 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 11 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 12 *	DiPhCO	0,64 (29,9)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 13 **	DiPhCO	1,0 (46,7)	Li(acac)	0,02 (1,89)
K 14**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Li(acac)	0,02 (1,89)

K 15**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Li(acac)	0,01 (0,94)
K 16**	DiPhCO	0,75 (35,0)	Na(acac)	0,03 (2,00)
K17**	DiPhCO	0,75 (35,0)	NaOPh	0,03 (2,00)
K18**	DiPhCO	0,75 (35,0)	NaOMe	0,01 (2,00)
K19**	DiPhCO	0,75 (35,0)	LiCl	0,01 (2,00)

* POM-OH I Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 34 ml/10min) + Basis Stabilisierung, bestehend aus Irganox 245 und Licowax C;

** POM-OH II Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Basis Stabilisierung.

Tabelle 1b: Charakterisierung der Produkte nach 1 Stunde Kneten bei 200 °C

VersuchsNr.	Brabender-Test [ppm/h]	max. Dreh- moment [Nm]	MVR _{berechnet} * [ml/10min]	MVR [ml/10min]
K 0	83	1,20	35,1	34,8
K 1	166	1,57	23,1	25,8
K 2	0	4,66	4,3	4,2
K 3	180	2,0	16,0	17,6
K 4	1073	8,0	1,9	1,5
K 5	ca. 600	6,3	2,4	1,3
K 6	447	6,5	2,3	1,3
K 7	ca. 1300	6,2	2,5	1,6
K 8	ca. 1300	6,4	2,4	1,3
K 9	0	3,5	6,4	4,6
K 10	1394	9,0	1,3	1,0
K 11	ca. 1500	7,6	1,8	1,3
K 12	882	8,0	2,1	1,1

K 13	840	14,9	n.b.	0,26
K 14	1260	16,0	n.b.	2,5**
K 15	609	16,1	n.b.	1,7**
K 16	0	11,6	2,0	18,1**
K 17	1060	13,2	1,3	8,5**
K 18	1106	14,7	n.b.	4,1**
K 19	605	8,0	2,0	1,8

* aus Drehmoment (über experimentell bestimmte Eichkurve).

** MVR 15kg/190°C.

Beispiele E0 bis E3 (Extrusionsversuche zur Kettenverlängerung von POM)

Die Versuche wurden auf einem Doppelschneckenextruder ZE 25 der Fa. Berstorff durchgeführt. An den Vakuumdom wurde eine Membranpumpe MD 8 C Vacuubrand angeschlossen. Die Ausgangsmaterialien (POM-Pulver, Stabilisatoren, Kettenverknüpfer und Katalysator) wurden in einem Pulver-Mischer Typ R10A der Fa. Diosna vorgemischt und über einen Dosierer Typ S210 der Fa. K'Tron Soder in die Einzugszone des Extruders dosiert.

In den nachfolgenden Tabellen 2a und 2b sind die verwendeten Rezepturen und Parameter der Extrusionsversuche sowie die Ergebnisse der Charakterisierungen der erhaltenen Materialien dargestellt.

Tabelle 2a: Rezepturen* und Parameter der Extrusionsversuche

Versuchsnummer	Katalysator	Kettenverknüpfer	Schnecken-drehzahl [UpM]	Durchsatz [kg/h]	Schmelztemperatur [°C]	Schmelzdruck [bar]

E 0 # (Vergleich)	200 ppm Li(acac)	kein	20 - 22	1,2	214	0
E 1 #	200 ppm Li(acac)	1,1 % (51 mmol/kg) DiPhCO	20 - 22	1,25	213	6
E 2 #	200 ppm Li(acac)	1,25 % (50 mmol/kg) CBC	20 - 22	1,0	213	1
E 3 (ohne Vakuum)	200 ppm Li(acac)	1,0 % (47 mmol/kg) DiPhCO	100	3,0	216	n.b.

* POM-OH II Pulver (MVR 2.16kg/190°C = 41 ml/10min) + Stabilisierungspaket, bestehend aus Irganox 245, Licowax C, Eurelon 975 und Magnesiumstearat;

der Druck am Vakuumdom des Extruders betrug etwa 0,1 bar.

Tabelle 2b: Charakterisierung der Materialien aus den Extrusionsversuchen.

Versuchsnummer	MVR 2.16/190 [ml/10min]	Charpy Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	E-Modul [MPa]	Streckspannung [MPa]	Streckdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
E 0 (Vergleich)	55,3	6,6 ± 0,6	2859 ± 29	65,7 ± 0,2	7,3 ± 0,1	64,3 ± 1,6	11,5 ± 3,8
E 1	7,1	10,3 ± 0,7	2533 ± 13	63,2 ± 0,1	10,5 ± 0,1	59,1 ± 1,9	27,6 ± 6,5
E 2	27,5	8,2 ± 1,2	2579 ± 10	64,0 ± 0,1	8,8 ± 0,1	58,8 ± 0,5	26,5 ± 2,1
E 3	28,7	7,8 ± 1,05	2593 ± 23	63,9 ± 0,1	10,1 ± 0,1	58,9 ± 4,3	17,5 ± 9,8

Beispiele F1 bis F8 (Feststoffkondensationsversuche zur Kettenverlängerung von POM)

Als Ausgangsmaterial wurde das oben beschriebene Produkt E3 eingesetzt. Dieses wurde im Vakuumtrockenschrank im leichten Stickstoffstrom gelagert und von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

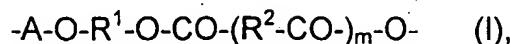
Tabelle 3: Parameter der Feststoffkondensationsversuche* und Charakterisierung der Produkte

Beispiel Nr.	Ausgangs material	Form	Temperatur [°C] *	Dauer [h] *	MVR 2.16/190 [ml/10min]	Charpy Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]
F1	E 3	Granulat	-	0	28,7	7,8 ± 1,05
F2	E 3	Granulat	150	24	7,3	n.b.
F3	E 3	Granulat	150	48	4,4	n.b.
F4	E 3	Granulat	150	96	2,9	12,2 ± 1,1
F5	E 3	Zugstab	-	0	28,6	8,4 ± 1,15
F6	E 3	Zugstab	150	24	14,6	n.b.
F7	E 3	Zugstab	150	48	11,7	n.b.
F8	E 3	Zugstab	150	96	8,5	11,3 ± 1,8

* im Vakuumtrockenschrank mit leichtem Stickstoffstrom

Patentansprüche

1. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere enthaltend die Struktureinheit der Formel I



worin A ein von einem Polyoxyethylenhomopolymer oder -Copolymer abgeleiteter Rest ist,

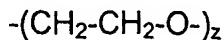
R^1 ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein Cycloalkylenrest ist,

R^2 eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet, und

m 0 oder 1 ist.

2. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass m 0 bedeutet.
3. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 ein Rest der Formel $-C_nH_{2n}-$ ist, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist.
4. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 $-CH_2-CH_2-$ ist.
5. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxyethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O)_x-$ aufweisen, worin x eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten, die sich von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan, 1,3,6-Trioxocan und/oder linearen Oligo- oder Polyformalen ableiten.

6. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Polyoxyethylen-Reste A 99,9 - 90 Mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel $-(CH_2-O-)_x$ aufweisen, worin x eine ganze Zahl von 100 bis 10.000 ist, und 0,1 bis 10 mol-% wiederkehrende Struktureinheiten der Formel



worin z eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

7. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Kettenverknüpfern, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Derivaten der Kohlensäure, insbesondere deren Estern oder aktivierten Harnstoffderivaten, oder aus Estern oder Halbestern von Dicarbonsäuren, oder aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren oder aus Gemischen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.
8. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Diestern der Kohlensäure, insbesondere von Dimethyl- oder Diphenylcarbonat.
9. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Diestern der Oxalsäure, der aromatischen Dicarbonsäuren und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren.
10. Polyoxyethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Dimethylestern oder Diphenylestern der Oxalsäure, der Isophthalsäure, der Phthalsäure, der Adipinsäure oder der Sebacinsäure.

11. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von Oxy-bis-phthalsäureanhydrid.

12. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel $-O-CO-(R^2-CO-)_m-O-$ sich ableiten von N,N'-Carbonyl-bis-caprolactamat.

13. Polyoxymethylen-Homopolymere oder -Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Schmelzindizes (MVR Werte 190°C / 2,16 kg, ISO 1133) unterhalb von 10 cm³/10min, bevorzugt unterhalb von 2 cm³/10min aufweisen.

14. Verfahren zur Kettenverlängerung von POM-Homo- oder -Copolymeren umfassend die Umsetzung von POM-Homo- oder -Copolymeren der Formel II mit mindestens einem Kettenverknüpfner der Formel III



worin A ein von einem Polyoxymethylenhomopolymeren oder -Copolymeren abgeleiteter Rest ist,

R¹ ein mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisender Alkylenrest oder ein Cycloalkylenrest ist,

R² eine direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist oder einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet,

R⁴ ein Rest Formeln -OH, -O-R⁵, -O-CO-R⁶ oder insbesondere -O-R¹-OH ist, worin R¹ die weiter oben definierte Bedeutung besitzt,

R⁵ ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist,

R⁶ Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ist, m 0 oder 1 bedeutet, und

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder den über das Stickstoffatom gebundenen Rest eines Lactams bedeuten oder worin im Falle von m=1 R⁷ und/oder R⁸ zusammen mit einer weiteren

Carbonsäuregruppe des Restes R^2 eine Anhydridgruppe oder Imidgruppe bilden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der eine Lewis-Säure oder eine Lewis-Base ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Alkali- oder Erdalkalisalze von Acetylacetonaten, insbesondere Lithium-acetylacetonat oder Natriumacetylacetonat und/oder Alkalialkoxylate, insbesondere Natriummethoxylat oder Lithiummethoxylat, und/oder Lithiumhalogenide, insbesondere Lithiumchlorid, eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C, vorzugsweise 150 und 220°C, und bei Reaktionsdauer zwischen 0,5 und 60 Minuten erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol Kettenverknüpfer der Formel III eine solche Menge an POM-Homo- oder -Copolymer der Formel II eingesetzt, dass der Gehalt der zu Beginn der Kettenverknüpfung vorliegenden Endgruppen $-O-R^1-OH$ sich im Bereich von einem Viertel Mol bis vier Mol bewegt.

19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei solchen Temperaturen erfolgt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt oder das sich eine flüssige Phase in dem Reaktionsgemisch ausbildet.

20. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass aus einem Gemisch der Verbindungen der Formeln II und III, gegebenenfalls eines Katalysators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ein geformtes Gebilde hergestellt wird, das im Gasstrom und/oder im Vakuum für eine solche Zeitspanne erhitzt wird, bis der gewünschte Molekulargewichts-aufbau erreicht wurde, wobei solche Temperaturen gewählt werden, dass das

Reaktionsgemisch in fester Phase vorliegt.

21. Verwendung der Polyoxymethylen-Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen, insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien, Schläuchen, Rohren, Stäben oder Profilen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G2/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 31 23 065 A1 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.; ASAHI KASEI KOGYO K.K., OSAKA, JP) 18 March 1982 (1982-03-18) page 16, line 25 – page 18, line 15; claims; examples 5,15,16,19 page 20, line 14 – line 19	1-21
A	EP 0 335 416 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 4 October 1989 (1989-10-04) claims	1-21
A	EP 0 008 724 A (BAYER AG) 19 March 1980 (1980-03-19) cited in the application claims; example 4	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2005

Date of mailing of the international search report

04/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 337 503 A (SCHNIZER ARTHUR W ET AL) 22 August 1967 (1967-08-22) column 2, line 35 - column 3, line 47; claims -----	1
A	DE 17 95 028 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 20 January 1972 (1972-01-20) claims -----	1

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 3123065	A1	18-03-1982	JP 1478384 C JP 57005714 A JP 59015332 B JP 1354165 C JP 57012018 A JP 59015333 B JP 57030715 A JP 1580109 C JP 57031918 A JP 59015334 B NL 8102825 A ,C US 4377667 A	27-01-1989 12-01-1982 09-04-1984 24-12-1986 21-01-1982 09-04-1984 19-02-1982 11-10-1990 20-02-1982 09-04-1984 04-01-1982 22-03-1983
EP 0335416	A	04-10-1989	JP 1252630 A JP 2011628 A EP 0335416 A2	09-10-1989 16-01-1990 04-10-1989
EP 0008724	A	19-03-1980	DE 2837526 A1 DE 2962145 D1 EP 0008724 A1 JP 1376329 C JP 55031888 A JP 61042727 B US 4267303 A	20-03-1980 25-03-1982 19-03-1980 22-04-1987 06-03-1980 24-09-1986 12-05-1981
US 3337503	A	22-08-1967	AT 255131 B BE 613802 A CH 413386 A DE 1495224 A1 FR 1314286 A GB 989430 A NL 274804 A SE 316300 B	26-06-1967 15-05-1966 13-03-1969 04-01-1963 14-04-1965 20-10-1969
DE 1795028	A	20-01-1972	DE 1795028 A1 FR 1575290 A NL 6810837 A ,B US 3609124 A	20-01-1972 18-07-1969 04-02-1969 28-09-1971

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08G2/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 31 23 065 A1 (ASAHI KASEI KOGYO K.K; ASAHI KASEI KOGYO K.K., OSAKA, JP) 18. März 1982 (1982-03-18) Seite 16, Zeile 25 – Seite 18, Zeile 15; Ansprüche; Beispiele 5,15,16,19 Seite 20, Zeile 14 – Zeile 19 -----	1-21
A	EP 0 335 416 A (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) Ansprüche -----	1-21
A	EP 0 008 724 A (BAYER AG) 19. März 1980 (1980-03-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 4 -----	1 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 337 503 A (SCHNIZER ARTHUR W ET AL) 22. August 1967 (1967-08-22) Spalte 2, Zeile 35 – Spalte 3, Zeile 47; Ansprüche -----	1
A	DE 17 95 028 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 20. Januar 1972 (1972-01-20) Ansprüche -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3123065	A1	18-03-1982	JP	1478384 C	27-01-1989
			JP	57005714 A	12-01-1982
			JP	59015332 B	09-04-1984
			JP	1354165 C	24-12-1986
			JP	57012018 A	21-01-1982
			JP	59015333 B	09-04-1984
			JP	57030715 A	19-02-1982
			JP	1580109 C	11-10-1990
			JP	57031918 A	20-02-1982
			JP	59015334 B	09-04-1984
			NL	8102825 A ,C	04-01-1982
			US	4377667 A	22-03-1983
EP 0335416	A	04-10-1989	JP	1252630 A	09-10-1989
			JP	2011628 A	16-01-1990
			EP	0335416 A2	04-10-1989
EP 0008724	A	19-03-1980	DE	2837526 A1	20-03-1980
			DE	2962145 D1	25-03-1982
			EP	0008724 A1	19-03-1980
			JP	1376329 C	22-04-1987
			JP	55031888 A	06-03-1980
			JP	61042727 B	24-09-1986
			US	4267303 A	12-05-1981
US 3337503	A	22-08-1967	AT	255131 B	26-06-1967
			BE	613802 A	
			CH	413386 A	15-05-1966
			DE	1495224 A1	13-03-1969
			FR	1314286 A	04-01-1963
			GB	989430 A	14-04-1965
			NL	274804 A	
			SE	316300 B	20-10-1969
DE 1795028	A	20-01-1972	DE	1795028 A1	20-01-1972
			FR	1575290 A	18-07-1969
			NL	6810837 A ,B	04-02-1969
			US	3609124 A	28-09-1971